

(54) HYDROGENATION CATALYST AND ITS PREPARATION

(11) 2-68142 (A) (43) 7.3.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-218197 (22) 31.8.1988
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL(1) (72) NAOTO KANEHARA(5)
 (51) Int. Cl⁵. B01J23/74, B01J23/85, C07C5/11, C07C13/48//C10G45/50

PURPOSE: To exhibit catalytic activation of a nickel and obtain a highly active hydrogenation catalyst by controlling the sulfurization condition of a nickel or controlling the coordination condition of a nickel with a molybdenum or a tungsten.

CONSTITUTION: A catalyst contains 20-95wt.% of alumina contains δ -alumina and θ -alumina in 10wt.% and more and cobalt aluminate in a concentration to give $I_{782}/I_{777} \geq 1.0$ by photoelectro spectroscopy and containing cobalt in 1-20wt.% calculated as CoO. Then the catalyst contains a nickel oxide, a molybdenum oxide, and a tungsten oxide in 1wt.% and more. By this composition, active metals of nickel, molybdenum, and tungsten especially nickel are suppressed from being formed into aluminates and thus a hydrogenation catalyst, especially a catalyst highly active for hydrogenation of a hydrocarbon oil can be obtained.

(54) MANUFACTURE OF HYDROGENATION CATALYST

(11) 2-68143 (A) (43) 7.3.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-218198 (22) 31.8.1988
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL(1) (72) NAOTO KANEHARA(5)
 (51) Int. Cl⁵. B01J23/74, B01J23/88, C07C5/11, C07C13/48//C07B61/00, C10G45/50

PURPOSE: To prevent an active metal component from being formed into an aluminate and improve the activation of a catalyst by firing a γ -alumina support at a constant temperature before a nickel and a molybdenum are carried by the support.

CONSTITUTION: A γ -alumina support is fired at 600-1100°C, preferably at 800-1100°C in an oxygen-containing gas. By the firing, the crystalline phase of the alumina is changed into δ -phase, further into θ -phase, and in some cases into α -phase from the γ -phase. As a result, the alumina support contains 10wt.% and more of δ -phase and θ -phase alumina. And then nickel and tungsten are carried in the support and fired at 300-600°C. Thus, the activation of the catalyst is fully realized and the catalyst becomes highly active for hydrogenation.

(54) PREPARATION OF CATALYST FOR HYDROGENATING REACTION

(11) 2-68144 (A) (43) 7.3.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-221528 (22) 5.9.1988
 (71) SHINKYOWA PETROCHEM CO LTD (72) TAKAYOSHI UEMATSU(2)
 (51) Int. Cl⁵. B01J37/00, B01J35/02, C07C5/02, C07C9/00, C07C13/02, C07C15/02//C07B61/00

PURPOSE: To obtain a metal supported oxide composition ultrafine particle catalyst controlled in the physical properties and activity thereof and excellent in life by spraying a solution containing a metal element becoming a carrier and a metal element becoming an active seed in a heated oxidizing atmosphere and subsequently reducing the formed particles.

CONSTITUTION: A metal element becoming a carrier such as Zr, Al or Ti and a metal salt becoming an active seed such as Ni, Cu or Fe are dissolved in water or in a water-containing solvent and this metal element-containing solution is sprayed into a heated oxidizing atmosphere to obtain ultrafine metal oxide particles having a spherical or hollow spherical shape and a particle size of about 1 μ m or less. Subsequently, these particles are subjected to reducing treatment in a hydrogen atmosphere and the metal oxide becoming the active seed in the ultrafine metal oxide particles is reduced to obtain a metal supported oxide composite ultrafine particle catalyst. This catalyst has high activity and durability and suppresses side reaction.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-68144

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)3月7日
 B 01 J 37/00 F 8017-4G
 35/02 H 8017-4G
 C 07 C 5/02 7537-4H
 9/00 7537-4H
 13/02 7537-4H
 15/02 7537-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 水素化反応用触媒の製造法

⑯ 特 願 昭63-221528

⑰ 出 願 昭63(1988)9月5日

⑱ 発 明 者 上 松 敬 祐 東京都墨田区八広6丁目39番10号
 ⑱ 発 明 者 植 村 勝 三重県四日市市茂福町26番25号
 ⑱ 発 明 者 笠 野 健 司 三重県三重郡菰野町菰野2674番地の2
 ⑲ 出 願 人 新大協和石油化学株式 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

1. 発明の名称 水素化反応用触媒の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 担体となるべき金属元素と活性種となるべき金属元素とをそれぞれ一種以上含有する溶液を加熱酸化雰囲気中に噴霧し、得られた酸化物を還元処理することを含む水素化反応用触媒の製造法。
- (2) 活性種となるべき金属元素がニッケルである請求項(1)記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水素化反応用触媒の製造法に関し、さらに詳しくは、金属担持酸化物複合超微粒子からなる水素化反応用触媒の製造法に関する。

〔従来の技術〕

金属微粒子は、近年電子材料、磁性材料、光学材料、セラミックス等の分野で、その利用が急速に高まっている。金属超微粒子を触媒材料として活用しようとする試みも種々なされている。例えば、化学的方法や物理的方法或はそれらの併用法で調製された粒径数十～数百Å(数 10^{-3} ～数 10^{-2} μm)の金属を反応液中に懸濁させて液相反応用触媒として利用する試みがある〔野田ら、日化、1984、1017〕。また、粒径10～100Åの金属粒子を表面積の大きな金属酸化物等の担体表面上に分散、担持させた、主として固気相不均一系反応に用いられる金属担持触媒についても種々検討されている〔例えば、高須ら、日化、1984、1017〕。

固体触媒は、一般に活性成分の表面積が大きいほど活性が高くなる。金属超微粒子触媒は、活性成分となる金属の粒径が十分に小さいので活性成分の表面積が大きく、その結果触媒単位重量当りの活性点の数が多いという特徴を有する。さらに金属超微粒子触媒は、担体との間で特異的な相互作用を発現し易いため、高活性及び高選択性を有する触媒として多くの注目を集めている。

[発明が解決しようとする課題]

しかるに、金属超微粒子は、上記のように化学反应用触媒として優れた特徴を有し、興味深い触媒素材であるが、その調製が必ずしも容易ではないという欠点を有する。即ち、金属超微粒子触媒は、反応の目的に応じて金属粒子の粒径とその分布を正確に制御して調製する必要があるが、金属粒子の粒径とその分布を正確に制御することは容易ではない。

また、金属超微粒子触媒は、表面反応性が高いことから、副反応も起こり易く、耐久性も比較的悪い。特に、固気相不均一系反応のように比較的

高い温度条件下で用いられる金属担持触媒では、超微粒子金属間の融着、焼結、担体との反応等による金属担持触媒の変質が起き易い。しかし、従来、表面反応性を高いままに保ち、かつ副反応が抑制され、耐久性も良い触媒を調製することは困難であった。

そこで、本発明の目的は、触媒の物性と活性を容易に制御することができ、かつ寿命に優れた金属担持酸化物複合超微粒子触媒を製造することができる方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は、担体となるべき金属元素と活性種となるべき金属元素とをそれぞれ一種以上含有する溶液を加熱酸化雰囲気中に噴霧し、得られた酸化物を還元処理することを含む水素化反应用触媒の製造法に関する。

上記の本発明によれば、高活性で、耐久性に優れた金属担持酸化物複合超微粒子触媒を極めて容易に製造することができる方法である。

以下本発明について説明する。

本発明において用いられる活性種となるべき金属元素としては、例えばNi、Cu、Fe、Co、Cr、Mo及びAg等の金属元素を挙げることができる。特にNiであることが好ましい。これらの金属元素は、硝酸塩、硫酸塩等の無機塩、塩化物或は酸塩化物等のハロゲン化物、酢酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩として、加熱酸化雰囲気中に噴霧する溶液に用いる。

一方、担体となるべき金属元素としては、例えばZr、Al、Ti、Si等の金属元素を挙げることができる。これらの金属元素は、硝酸塩、硫酸塩、塩化物或は酸塩化物等の無機塩、磷酸塩、酢酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩として、加熱酸化雰囲気中に噴霧する溶液に用いる。

これらの金属塩等は水または水を含有する溶液に溶解して触媒調製に供せられる。尚、溶解に際し必要な場合には水素イオン濃度を調整する。また、溶解に際し、アルコール、アセトン等の有機溶媒を添加することもできる。本発明の方法によれば、溶液中に含有される担体となるべき金属元

素と活性種となるべき金属元素とのを混合比を変えことによって、容易で且つ正確に、しかも任意に活性金属の担持量を変えることができる。溶液中に含有される担体となるべき金属元素と活性種となるべき金属元素とのを混合比(原子比)は、例えば100:1~4:1、好ましくは30:1~6:1とすることが適当である。さらに、担体となるべき金属元素及び活性種となるべき金属元素の溶液中の濃度を適宜選ぶことによって最終的に得られる金属担持酸化物複合超微粒子触媒の粒子径の調節も容易に行うことができる。担体となるべき金属元素及び活性種となるべき金属元素の溶液中の濃度は、例えば0.01~5 mol/l、好ましくは0.03~1 mol/lとすることが適当である。

このようにして調製した、担体となるべき金属元素と活性種となるべき金属元素とを含有する溶液を加熱酸化雰囲気中に噴霧する。加熱酸化には例えば管状の反応装置が用いられる。この反応装置は、前記金属元素を含有する溶液の液滴挿入部、

加熱酸化雰囲気を形成する反応部及び生成した超微粒子複合金属酸化物を回収する回収部とからなる。担体となるべき金属元素と活性種となるべき金属元素を含有する溶液（通常の場合は水溶液）は小液滴として、酸素を含有する気体と共に反応部へ噴霧される。酸素を含有する気体としては、通常は空気を使用するのが好都合である。反応部の温度は金属の種類によって異なるが、例えば300～1500℃、好ましくは500～1200℃とすることが適当である。反応部へ噴霧された金属元素を含有する溶液は酸素を含有する気体の存在下において瞬時に蒸発、乾燥、反応、焼成等されて、酸化物粒子が生成する。溶液が噴霧されると、溶液中の水分が急激に蒸発し体積膨張を来すので、反応部は減圧に保つのが望ましい。また、生成した金属酸化物粒子間の融着を防ぐためにも、減圧に保つのが望ましい。減圧の程度には特に制限はないが、例えば約20～700 torrとすることが適当である。生成した微粒子複合金属酸化物は、反応部出口に設けられたフィルターで捕集さ

れる。

以上のようにして真球状のまたは中空球状の1 μ m以下の粒径を有する金属酸化物超微粒子が得られる。得られた金属酸化物超微粒子は、次いで還元処理に付す。還元処理の一例を示せば次のようである。流通式あるいは回分式反応装置に上記の方法で得られた金属酸化物超微粒子を充填し、水素雰囲気下で300～600℃において0.5～30時間、好ましくは1～10時間還元する。その際の圧力には特に制限はない。このようにして金属酸化物超微粒子中の活性種となるべき金属の酸化物の一部又は全部を還元して、金属担持酸化物複合超微粒子触媒を得る。

本発明の方法により得られる金属担持酸化物複合超微粒子触媒は、Ni、Cu、Fe、Co、Cr、Mo及びAg等の活性金属を、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂等の金属酸化物等の構造体の表面及び内部に均一に保持した、粒径が1 μ m以下のいわゆるサブミクロンオーダーの微粒子である。活性金属成分は、反応、焼成の際に

担体中に固溶体あるいは高分散複合酸化物の形態で保持され、次いで還元処理を施して金属/金属酸化物複合体を形成している。尚、理論に拘泥する意図はないが、本発明による触媒の活性金属成分は、担体となるZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂等の単一金属酸化物または多成分金属複合酸化物の生成と同時に担体の表面及び内部に取り込まれるので、担体に均質に分散しており、これを還元処理することにより、活性金属種は、その粒成長が抑制され、超微粒担体上にクラスター状態で高分散、安定化しているものと考えられる。その結果、本発明による触媒は、均質で優れた活性、安定性並びに耐久性を示す。

以上のような方法によって調製された金属担持酸化物複合超微粒子触媒は、水素化反应用触媒として最適である。例えば、脂肪族不飽和炭化水素（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン等）、脂環式不飽和炭化水素（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロペンタジエン等）及

び側鎖に不飽和の置換基を有する芳香族炭化水素（例えば、スチレン、フェニルアセチレン等）の水素化反应用触媒として最適である。

水素化反応の形式としては、回分式、連続式等いずれでもよく、反応条件としては、反応温度は-30～200℃とすることが適当であり、反応圧力は減圧～50 kg/cm²することが適当である。反応時間は任意に選択できる。また、反応の際に水素及び不飽和炭化水素に不活性な溶媒又は希釈剤（例えばメタノール、エタノール、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、窒素ガス、炭酸ガス等）を使用することもできる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、均質で低温活性と寿命に優れた水素化反应用触媒を得ることができる。本発明の方法は、噴霧した微小液滴を空気または酸素気流中で焼成し、次いで得られた酸化物を還元処理に付すものであり、極めて容易な方法である。さらに、本発明の方法によれば、触媒粒子径や活性金属の担持量の調節も簡単に行うことがで

きる。

[実施例]

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

0.5 mol/l の $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 水溶液と 0.093 mol/l の $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液を 1:1 で混合した。超音波振動子を用いて前記金属の混合水溶液をミストとし空気と共に、内径 2.5 mm、長さ 1 m の石英製の反応管へ導入した。反応管は前段と後段に分け、前段の蒸発、乾燥部は 600℃、後段の反応部は 1000℃ とした。系内は約 200 torr に保ち、生成したニッケル担持酸化物複合超微粒子（以下 $s-NiO/ZrO_2$ と略記する）を反応管出口に設けたフィルターで捕集した。

走査型電子顕微鏡による二次電子像は、生成粒子の形状は表面の滑らかな真球状を示し（第1図の写真を参照）、粒径分布を測定した結果は、表1の通りであった。また、得られた $s-NiO/$

ZrO_2 を水素流量 40 ml/min、昇温速度 10℃/min、測定温度範囲 30-1000℃ の条件で水素による昇温反応試験 (TPR) に付した結果、後述する比較例1に示した含浸法によるニッケル担持酸化物超微粒子 ($i-NiO/ZrO_2$) とは明らかに異なった挙動を示した。即ち、 $s-NiO/ZrO_2$ では $i-NiO/ZrO_2$ の場合より約 100℃ 高い 300℃ 付近に、Ni 酸化物の還元による水の生成ピークが観察された。

実施例2

0.5 mol/l の $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 水溶液と 0.05 mol/l の $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液を 1:1 で混合した。実施例1と同一の反応装置を使用し、実施例1と同一の条件下で反応を行い、Ni 担持酸化物複合超微粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による二次電子像は、得られた Ni 担持酸化物複合超微粒子の形状が表面の滑らかな真球状であることを示し、粒径分布を測定した結果は、表1の通りであった。

実施例3

0.5 mol/l の $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液と 0.04 mol/l の $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液を 2:1 に混合した。実施例1と同一の反応装置を使用し、実施例1と同一の条件下で反応を行い、Ni 担持酸化物複合超微粒子をえた（以下 $s-NiO/Al_2O_3$ ）。

走査型電子顕微鏡による二次電子像は（第2図の写真を参照）、得られた Ni 担持酸化物複合超微粒子の形状が真球状であることを示し、粒度分布を測定した結果は、表1の通りであった。

実施例4

$TiCl_4$ を 2N HCl に溶かして 0.125 mol/l の溶液を調製した。これとは別に $NiCl_2$ の 0.125 mol/l 水溶液を調製し、先の Ti/HCl 溶液と 8:1 で混合した。実施例1と同一の反応装置を使用し、温度条件は、蒸発、乾燥部を 600℃、反応部を 800℃ とした。

得られた Ni 担持酸化物複合超微粒子（以下 $s-NiO/TiO_2$ ）の走査型電子顕微鏡による二

次電子像（第3図の写真を参照）は、その形状が真球状であることを示し、粒度分布を測定した結果は、表1の通りであった。

実施例5

実施例1で調製した $s-NiO/ZrO_2$ 100 mg を閉鎖循環型反応装置に充填し、脱気しながら 300℃ まで昇温し、この温度で 1 時間保持した。次に、同一温度で水素を 300 torr 導入し、1.5 時間保持した後、0℃ まで冷却した。次いで、シス-2-ブテンと水素を各 300 torr ずつ導入し 1 時間混合させた後、0℃ で水素化反応の反応速度を求めた。反応速度及び別の一酸化炭素及び水素の吸着試験で求めた活性サイト数から表面金属当りの反応速度（ターンオーバー頻度、 $mmol \cdot g-cat^{-1} \cdot min^{-1}$ ）を表2に示した。比較例2の結果と比較して、数百倍の活性が認められた。

水素還元前後の X 線回折パターンを比較した結果、水素還元後のニッケル担持酸化物複合超微粒子触媒では、NiO のピークが消失しているのを確認した。

実施例 6

実施例 2 で調製した $s\text{-NiO}/\text{ZrO}_2$ 0.5 g をガラス製の連続流動式反応装置に充填し、400℃において水素気流中で2時間還元した。次に、60℃においてシス-2-ブテンと水素をモル比1:5、空間速度 (GHSV) 300 h⁻¹ の条件で120時間流通し、シス-2-ブテンの水素化反応を行った。

その結果、ブタンへの転化率は、反応開始から10時間までは平均99.8%、10時間から30時間までは平均99.5%、30時間から50時間までは平均99.1%、50時間から80時間までは平均99.0%、80時間から120時間までは平均98.5%であり、触媒の耐久性は極めて良好であった。

実施例 7

実施例 3 で調製した $s\text{-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5 g を実施例 6 と同一の反応装置に充填し、実施例 6 と同一条件で水素還元した。次いで、実施例 6 と同一条件でシス-2-ブテンの水素化反応を行

った。

その結果、反応開始から10時間までのブタンへの平均転化率は、99.9%であった。

実施例 8

実施例 4 で調製した $s\text{-NiO}/\text{TiO}_2$ 0.5 g を実施例 6 と同一の反応装置に充填し、実施例 6 と同一条件で水素還元した。次いで、実施例 6 と同一条件でシス-2-ブテンの水素化反応を行った。

その結果、反応開始から10時間までのブタンへの平均転化率は、99.4%であった。

比較例 1

実施例 1 と同一の反応装置を使用し、0.093 mol/l の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用いずに0.5 mol/l の $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液のみを実施例 1 と同一の条件下で処理した。得られた ZrO_2 粒子を蒸留水中に分散させ、ニッケル濃度が15wt%になるように0.093 mol/l の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加え、攪拌しながら加熱、蒸発、乾燥させた。次いで、

電気炉を用いて、空気雰囲気下において450℃で4時間焼成した。この様にして含浸法によってニッケル担持金属酸化物超微粒子(以下 $i\text{-NiO}/\text{ZrO}_2$ と略記する)を得た。

得られた $i\text{-NiO}/\text{ZrO}_2$ を走査型電子顕微鏡による二次電子像(第4図の写真を参照)は真球状ではあったが、金属の含浸によると思われる粗い表面を示した。粒径分布を測定した結果は、表1の通りであった。また、得られた $i\text{-NiO}/\text{ZrO}_2$ を実施例 1 と同一の反応装置、条件で昇温反応試験(TPR)に付した結果、200℃付近に、水の生成ピークが観察された。

比較例 2

比較例 1 で調製した $i\text{-NiO}/\text{ZrO}_2$ を実施例 3 と同一の反応装置を用いて、実施例 3 と同一の条件で水素還元した後、シス-2-ブテンの水素化反応を行った。

反応結果から求めた表面金属当りの反応速度(ターンオーバー頻度、 $\text{mmol} \cdot \text{g-cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)を表2に示した。

表1 粒径分布測定結果 単位: %

粒径 (μm)	0.2 未満	0.2 - 0.4	0.4 - 0.5	0.5 - 0.6	0.6 - 0.8	0.8 - 1.0	1.0 - 1.2	1.2 以上
実施例 1	8	11	20	38	15	5	3	
実施例 2	6	14	29	24	15	5	7	
実施例 3	11	20	28	20	8	7	6	
実施例 4	9	15	26	27	12	6	5	
比較例 1	9	23	23	27	8	5	5	

4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は、触媒の粒子構造を示す写真である。

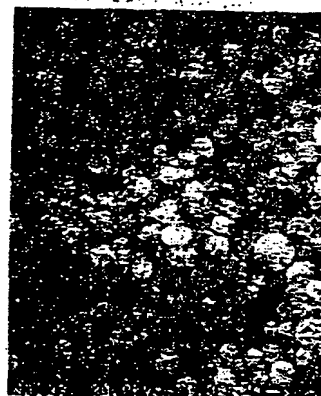
表 2 水素化活性 (ターンオーバー, T.O.P.)
単位: mmol · g-cat⁻¹ · min⁻¹

	T. O. P. (CO吸着結果から)	T. O. P. (H ₂ 吸着結果から)
実施例 5	1097	465
比較例 2	1.7	0.899

第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

